

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-508461

(43) 公表日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 4 B 35/581

識別記号

庁内整理番号

8728-4G

F I

C 0 4 B 35/58

1 0 4 U

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平6-522050
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)2月15日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)9月19日
(86) 国際出願番号 PCT/US94/01688
(87) 国際公開番号 WO94/22787
(87) 国際公開日 平成6年(1994)10月13日
(31) 優先権主張番号 08/039,657
(32) 優先日 1993年3月30日
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, JP, KR, N O

(71) 出願人 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー
アメリカ合衆国ミシガン州48640ミドランド・アボットロード・ダウセンター2030
(72) 発明者 ギトン, テレサ・エイ
アメリカ合衆国ミシガン州48640ミドランド・クレインコート1605
(72) 発明者 ミルズ, リン・ケイ
アメリカ合衆国ミシガン州48640ミドランド・シルバンレイン604
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】 高い熱伝導率を示すように窒化アルミニウムの焼結を行う改良方法およびその結果として生じる焼結体

(57) 【要約】

非還元性条件下で焼結を行い、そして相互関係を示すパラメーター、例えば結合剤を焼失させる雰囲気、加熱速度、焼結温度、焼結温度における時間、冷却速度および冷却温度などを調節することによって、少なくとも200 W/m・KのTCを示す窒化アルミニウム焼結体を製造する。この焼結体はまた270 W/m・Kを超えるTCを示し得る。

【特許請求の範囲】

1. 窒化アルミニウム粉末と粉末化した少なくとも1種の焼結助剤との混和物を窒素ガスの存在下で焼結温度にまで加熱し、この混和物を焼結体に変化させるに十分な時間この混和物を上記温度に保持した後、この素地を周囲温度にまで冷却することによって、200ワット/メートル・°K以上の熱伝導率を示す多結晶性窒化アルミニウム焼結体を製造する改良方法において、1分当たり0℃よりも高い速度から1分当たり6℃の速度でその焼結温度にまで加熱し、該混和物を理論密度の95%を越える密度を示す焼結体に変化させるに十分な時間その温度を維持し、そしてこの焼結体を、真空下か或は不活性ガスの存在下、0℃/分よりも高い速度から6℃/分の速度でその焼結温度から1400℃の温度にまで冷却した後、この焼結体を更に周囲温度にまで冷却することの組み合わせを用いることを特徴とする方法。

2. 焼結を受けさせるに先立って該混和物をセラミック生地に変換する請求の範囲1記載の方法。

3. 窒素、アルゴンおよびヘリウムから選択される不活性ガスの存在下で冷却を実施する請求の範囲1記載の方法。

4. 該冷却速度を0.1℃/分から5.5℃/分にする請求の範囲1記載の方法。

5. 真空下か或は不活性ガスの存在下で冷却を行っている間更に該焼結体を非還元性環境中に存在させる請求の範囲1-4いずれか記載の方法。

6. 焼結および冷却を行うに先立って該混和物を非還元性材料製のつぼの中に入れることによってその非還元性環境を樹立し、ここで、こ

の非還元性材料を窒化ホウ素、窒化アルミニウム、モリブデン金属およびタングステン金属から選択する請求の範囲5記載の方法。

7. 該焼結温度を1817から1908℃の範囲内にする請求の範囲1記載の方法。

8. 結晶性窒化アルミニウム相と二次粒子境界相によって特徴づけられるミクロ構造を有しておりそして270から319ワット/メートル・°Kの熱伝導

率を示す、請求の範囲1-7いずれかの方法で製造された多結晶性窒化アルミニウム焼結体。

9. 該粒子境界相が $Y_4Al_2O_9$ および $YAIO_3$ から選択される少なくとも1種のアルミン酸イットリウムを含んでいる請求の範囲8記載の焼結体。

10. 該粒子境界相が粒子の境界に沿ってか、三重点にか、或は両方に位置している請求の範囲8または請求の範囲9記載の焼結体。

11. 該熱伝導率が274ワット/メートル・K以上である請求の範囲10記載の焼結体。

【発明の詳細な説明】

高い熱伝導率を示すように窒化アルミニウムの焼結を行う改良方法およびその結果として生じる焼結体

技術分野

本発明は、一般的には、窒化アルミニウム (AlN) 焼結体の製造方法およびこの方法で得られる素地に関する。より詳細には、本発明は、 $270 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ を越える熱伝導率 (TC) を示す AlN 焼結体を製造する方法に関する。

発明の背景

AlN はマイクロ電子基質材料として益々興味を持たれてきている。AlN が示す TC がベリリア (BeO) が示す TC に近付きそして熱膨張係数がケイ素に十分に適合するようになれば、AlN は、高パワーまたはマルチチップモジュール用途で魅力的な代替物の一例となる。

室温において、単一結晶の AlN は $319 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の理論的 TC を示す。多結晶性セラミックは数多くの因子により単一結晶の AlN よりも低い TC を示す傾向がある。これらの因子には、AlN 粒子がランダムに配向していること、結晶格子の不純物レベル、並びに更に低い TC を示す結晶性粒子境界相が存在していることが含まれる。

F. Miyashiro 他は、「高い熱伝導率を示す窒化アルミニウムセラミック基質およびパッケージ」、IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology、13 巻、No. 2, 313-19 (1990 年、6 月) の中で、焼結で最大の TC を実現化しようとするならば鍵となる 3 つの技術が非常に重要になることを示唆

している。これらの技術は、AlN 粉末の酸素含有量を低くするか或は最小限にすること、添加剤を適切に選択してその量を適切にすること、並びに温度、時間および雰囲気の意味における焼結条件が含まれる。彼らは、還元性雰囲気を用いると最大の TC が得られることを示唆している。

H. B u h r 他は、「AlN (Y_2O_3) セラミックの相組成、酸素含有量および熱伝導率」、J. Am. Ceram. Soc. 74 [4]、718-723 (1991) の中で、冷均衡プレス加工を受けさせた筒状の成形体を 0.2 MPa の窒素圧下で焼結することを開示している。

彼らは1分当たり16から30 K (K/分) の加熱速度を用いている。

K. W a t a r i 他は、「窒化アルミニウムの熱伝導率を高めるための焼結化学反応」、J. Mater. Sci. 26、4727-32 (1991) の中で、炭素を用いた還元性窒素雰囲気中で Y_2O_3 添加剤を用いて AlN の焼結を行っている間に酸素含有量を低くすると TC を高くする化学反応が生じることを考察している。彼らは15 K/分の加熱速度を用いており、220 W/m · K の如き高い TC 値を報告している。

T. A. G u i t o n 他は、「粉末加工を調節することによる窒化アルミニウムが示す熱伝導率の最適化」、Mat. Res. Soc. Symp. Proc.、271巻、851-56 (1992) の中で、TC は強力に酸素の化学および焼結パラメーターに依存することを示唆している。彼らは、表 I I (852 頁) の中で「サイクル1」および「サイクル2」と呼んでいる2組の焼結パラメーターを開示している。サイクル2には2.5 °C/分の加熱速度、1850 °C の焼結温度、3時間の焼結時間、1 °C/分の冷却速度および1500 °C の冷却温度が含まれる。

米国特許第4, 847, 221号には、AlN 焼結体の製造方法と共にその結果として生じる素地が開示されている。この方法には、AlN 粉末と0.01から15重量%の量の1種以上の希土類化合物との混和物を1550 °C から2050 °C の温度の還元性雰囲気中で4時間以上焼くことを含んでいる。その結果として生じる素地は272 W/m · K の如き高い TC を示す。

米国特許第4, 778, 778号には、共出願中の出願に記述されている特別な焼結サイクルが報告されている。このサイクルには、圧縮固化を受けさせた AlN 素地の温度を1時間当たり250 °C (°C/時) 以下の速度で室温から焼結温度にまで高め、この素地の焼結を1600 °C から1900 °C の温度の不活性雰囲気

気内で行い、そしてその焼結を受けさせた素地を $300^{\circ}\text{C}/\text{時}$ 以下の速度で冷却することを含んでいる。この'778特許では、 1200°C 以下の温度で不活性ガスと一緒にある量で水素ガスを導入した後、高純度の不活性ガスを導入することによって、上記サイクルの改良を行っている。

発明の要約

本発明の1つの面は、室温(25°C)のTCが $>270\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ である多結晶性AlNセラミック焼結体である。本発明の2番目の面は、AlN粉末と粉末化した少なくとも1種の焼結助剤との混和物を窒素ガスの存在下で焼結温度にまで加熱し、この混和物を焼結体に変化させるに十分な時間この混和物を上記温度に保持した後、この素地を周囲温度にまで冷却することによって、 $200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上のTCを示す多結晶性AlN焼結体を製造する改良方法であり、これは、 $>0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ から $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度でその焼結温度にまで加熱し、該混和物を理論密度の>

95% の密度を示す焼結体に変化させるに十分な時間その温度を維持し、そしてこの焼結体を、真空下か或は不活性ガスの存在下、 $>0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ から $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度でその焼結温度から 1400°C の温度にまで冷却した後、この焼結体を更に周囲温度(25°C)にまで冷却することの組み合わせを用いることを特徴としている。

本発明の3番目の面は、上記2番目の面の方法で得られる焼結体を中心にしている。

好適な態様の説明

本発明の目的で用いるに適切なAlN粉末は、商業もしくは工業グレードのものであってもよい。これには、結果として生じる焼結品が示す所望特性に有意な悪影響を与える可能性のある如何なる不純物も含めるべきでない。市販の粉末にはあるレベルで不純物が存在しているが、そのレベルは、上述した悪影響をもたらすレベル未満でなくてはならない。

このAlN粉末に含まれている結合した酸素の含有量は典型的に <4 重量%である。この酸素含有量は、望ましくは <3 重量%であり、好適には2重量%であ

る。

このAlN粉末はまた、通常のB. E. T. 吸収方法で測定して、典型的に1 g当たり1.5から10平方メートル (m^2/g) の表面積 (SA) を示す。この粉末のSAは望ましくは2から9 m^2/g である。

好適には、アルミナ (Al_2O_3) の炭素熱還元 (carbothermal reduction) を行うか或はアルミニウム金属の直接窒化を実施することによって、上記仕様に合致するAlN粉末を製造する。

また、アルミニウムアルキル類またはアルミニウムハロゲン化物を用いた他の方法でもAlN粉末を製造することができる。好適な炭素熱Al

N粉末は商標XUS 35544およびXUS 35548の下でダウケミカル (The Dow Chemical Company) から入手可能であるか或は商標Grade FおよびGrade Hの下で徳山曹達 (Tokuyama Soda) から入手可能である。また、これらと他の粉末の混合物も使用可能である。

本技術分野で認識されている焼結助剤、例えばイットリウム、希土類金属、例えばランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウムおよびジスプロシウムなど、およびアルカリ土類金属、例えばカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムなどから選択される金属の酸化物またはフッ化物のいずれかをこのAlN粉末と混合することができる。単一の焼結助剤の代わりに焼結助剤の組み合わせを使用することも可能である。イットリウムの化合物、特にイットリア (Y_2O_3) を用いると満足される結果が得られる。

この焼結助剤または焼結助剤組み合わせを、この焼結助剤とAlN粉末を組み合わせた重量を基準にして適切には0.05から10重量%の量でAlN粉末と混合する。この量は望ましくは0.05から3重量%である。この焼結助剤は好適にはAlN粉末が示すSAと同様なSAを示す。

AlN粉末と焼結助剤 (類) との混和物の製造は、通常の操作、例えばアトリッター (attritor) 製粉、並びに湿潤および乾燥ボールミリング (ball milling) などを用いて実施可能である。適切な溶媒と適切な製粉

媒体を用いた湿潤ボールミリングを行うと満足される結果が得られる。通常、筒状物または玉の形態の製粉媒体を用いると、混和物の成分またはこの混和物から製造される焼結体に有意な悪

影響が生じないであろう。製粉用もしくは混合用の液状媒体、例えばエタノール、ヘプタンまたは他の有機液体を使用することができる。混合後、通常の操作でその製粉媒体を除去することによって、セラミック生地に変換するに適切な混和物を得ることができる。オープン乾燥およびスプレー乾燥を行うと満足される結果が得られる。

また、この混和物の加工を行って焼結体を生じさせている間に有機結合剤を使用することも可能である。適切な結合剤は本技術分野でよく知られており、これらは典型的に、有機溶媒に溶解性を示す高分子量の有機材料を含んでいる。説明的結合剤には、ポリエチルオキサゾリン、工業用ワックス、例えばパラフィンなど、高粘性のポリグリコール類、ポリメタアクリル酸メチルおよびポリビニルブチラールなどが含まれる。ポリエチルオキサゾリンが特に適切である。適切には、製粉を行う前の混和物成分にこの結合剤を添加する。

セラミック生地は、いくつかの通常操作、例えば押し出し、射出成形、ダイスプレス加工、均衡プレス加工、スリップキャストリング (slip casting)、ロール圧縮、或はフォーミング (forming) またはテープキャストリングなどのいずれか1つを用いて所望の形状を生じさせることによって製造可能である。スプレー乾燥を受けさせた混和物の乾燥プレス加工を行うか或はスラリーのテープキャストリングを行うと、特に満足される結果が得られる。

望ましくは、焼結を行う前に、このセラミック生地はその有機結合剤を除去するに十分な条件を受けさせる。典型的には、この生地を50から1000℃の範囲の温度に加熱してその結合剤の熱分解を生じさせるか或はそれを熱で分解させることによって、結合剤焼失としても知られ

ている結合剤除去を行う。この結合剤に応じてその温度を変化させる。周囲圧力か、それに近い圧力か、或は真空中で熱分解を実施することができる。これは、

大気の空気を存在させるか或は望ましくは不活性ガスで樹立される非酸化性雰囲気中で実施可能である。この不活性ガスは適切には窒素、窒素の源、例えばアンモニアなど、或は貴ガス、例えばアルゴンなどである。この不活性ガスは好適には窒素である。一般的には、不活性ガスの存在下で結合剤を焼失させると、大気の空気を存在させて結合剤を焼失させるよりも高い残存炭素レベルがもたらされる。本発明の目的では、窒素の存在下で結合剤を焼失させるのが好適である。

適切には、相互に関係した数種の焼結パラメーターを組み合わせることによって $>200\text{ W/m}\cdot\text{K}$ のTCを示す多結晶性AlN焼結体を非酸化性条件下で製造する。これらのパラメーターは、加熱速度、焼結温度、焼結温度における時間、冷却速度、冷却温度、冷却の環境、および焼結助剤の種類と量である。

気体状窒素または気体状窒素の給源を存在させて上記生地の焼結を起こさせた後、非還元性環境下で冷却を行う。この後者は、不活性ガスを用いるか或は真空中で行うことによって達成可能である。本方法のこの面で用いる場合もまた、結合剤を焼失させるに適切であるとして記述した不活性ガスが適切である。少なくとも部分的に非還元性環境を樹立する1つの手段には、焼結および冷却を行うに先立って非還元性材料製るつぼの中にこの生地を入れることを含んでいる。望ましくは、窒化ホウ素(BN)、AlN、モリブデン金属およびタングステン金属からこの非還元性材料を選択する。グラファイト製炉の場合、BNおよびAlNが好適な非還元性材料である。タングステン製炉の場合、モリブデン金

属またはタングステン金属が好適な非還元性材料である。

加熱速度、冷却速度、焼結温度、焼結温度における時間、冷却温度および焼結助剤の量と種類のパラメーターは密な相互関係を示すことから、全部でなくてもいくつかのパラメーターを組み合わせると、 $200\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上のTCがもたらされる。追加的考察として、パラメーターの組み合わせを一定にしたとしても、1つのAlN粉末では上記の如きTCがもたらされても別のAlN粉末ではもたらされない可能性がある。このような相違は、粉末特性の変動、特に不純物レベルの変動、並びに粉末を合成する方法の変化、例えば直接的窒化に対する炭素熱合成などから生じる。さらなる考察として、結合剤を焼失させる雰囲気気が異な

ると、その結果として、望ましいパラメーターの組み合わせが変化する。

例として、単一のAlN粉末を用いると共に焼結助剤として Y_2O_3 を3重量%用いた時に窒素中の結合剤焼失 (binder burn out) (BBO) および空気中のBBOで $TC \geq 200 W/m \cdot K$ 以上をもたらす種々のパラメーター組み合わせを表Iに示す。このAlN粉末は商標XUS 35548の下でダウケミカルから商業的に入手可能であり、これの仕様は下記の通りである： 0.8 ± 0.2 重量%の酸素含有量； ≤ 0.08 重量%の炭素含有量； ≤ 100 ppmのケイ素含有量； ≤ 200 ppmのカルシウム含有量； ≤ 35 ppmの鉄含有量；および $2.8 \pm 0.2 m^2/g$ のSA。

同じAlN粉末を用いると共に焼結助剤として Y_2O_3 を2または3重量%用いた時に窒素中のBBOで $TC \geq 270 W/m \cdot K$ をもたらすパラメーター組み合わせを表IIに示す。このAlN粉末の酸素含有量に正比例させてその Y_2O_3 の量を変化させる。言い換えると、酸素含有量

が0.6重量%またはそれに近い場合 Y_2O_3 は2重量%用いることで充分である一方、酸素含有量が1重量%またはそれに近い場合 Y_2O_3 を3重量%の如き多い量で用いる必要がある。この焼結助剤の実際のレベルは少なくとも部分的に残存炭素レベルに関連しており、このレベルは過度の実験を行うことなく容易に決定可能である。

表 I

条件	BBO 雰囲気	焼結温度 (℃)	焼結時間 (分)	加熱速度 (℃/分)	冷却速度 (℃/分)
1	N ₂	1817	165	≤ 1.2	≤ 5.4
2	N ₂	1817	165	≤ 0.6	≤ 5.4
3	N ₂	1817	165	≤ 5.4	0.1
4	N ₂	1817	165	≤ 5.4	≤ 1.1
5	N ₂	1817	≤ 278	≤ 5.4	0.1
6	N ₂	1862	165	≤ 5.4	≤ 5.5
7	N ₂	1908	238	≤ 2.3	≤ 5.5
8	N ₂	1908	238	≤ 1.6	≤ 5.5
9	N ₂	1908	≥ 133	1.6	≤ 5.5
10	N ₂	1908	165	≤ 5.4	≤ 0.5
11	N ₂	1908	165	3	≤ 1.1
12	N ₂	1908	165	0.6	≤ 5.5
13	空気	1862	165	≤ 1.3	0.1
14	空気	1862	165	≤ 0.8	≤ 0.5
15	空気	1862	165	≤ 0.6	≤ 0.5

表 I I

条件	焼結温度 (℃)	焼結時間 (分)	加熱速度 (℃/分)	冷却速度 (℃/分)	冷却温度 (℃)
1	1850-1875	80-180	0.6	0.1	≤ 1650
2	1850-1875	80-180	0.6	≤ 0.2	≤ 1275
3	1850-1875	80-180	0.8	0.1	≤ 1275
4	1850-1875	80-180	≤ 1.4	0.1	1160
5	1850-1875	80-180	≤ 1.7	0.1	1160
6	1850-1875	80-180	0.6	≤ 0.6	1160
7	1850-1875	80-180	0.6	≤ 0.4	1160
8	1850-1875	80-180	≤ 1	0.4	1160
9	1863	165	≤ 3	0.1	≤ 1400

この粉末がXUS 35548 (ダウケミカル) である場合、表 I および I I
に示す組み合わせが特に適切である。このAlN粉末の酸素含有量、AlN生地

の残存炭素含有量、およびこの生地内に存在させる焼結助剤の量と種類などの如き因子に応じて、その組み合わせを若干修飾する必要がある。例えば、この粉末の酸素含有量が上記仕様の上限またはそれに近くそして Y_2O_3 の量を表Iの3重量%または表IIの2重量%にする場合、修飾を行う必要があるのは表IIの条件9のみである。別の例として、上記粉末をより少ない量の Y_2O_3 、例えば2重量%の量の Y_2O_3 と組み合わせて用いる場合、また、表Iの条件1、7、9、11および14を修飾する必要がある。特に表Iに関する修飾は、その冷却速度の上限を $<1^{\circ}C/分$ だけ下げるとような簡単な修飾であってもよい。この同じ粉末の酸素含有量が上記仕様の下限またはそれに近い場合、表IおよびIIに示す組み合わせの修飾はほとんどか或は全く行

う必要なく、より少ない量で Y_2O_3 を用いてもよい。過度の実験を行うことなくさらなる修飾を行うことができる。

理論密度の $>95\%$ の密度を示す焼結体を得るには一般に表IおよびIIに示す組み合わせを用いることで充分である。この密度は理論密度の望ましくは $\geq 97.5\%$ 、好適には $\geq 99\%$ 、より好適には $\geq 99.5\%$ である。

本発明の方法に従い非還元性条件下で製造したAlN焼結体は示すTCは $\geq 200 W/m \cdot K$ である。このTCは望ましくは $\geq 240 W/m \cdot K$ 、好適には $\geq 270 W/m \cdot K$ 、より好適には $\geq 274 W/m \cdot K$ である。また、このTCは望ましくは $\leq 319 W/m \cdot K$ である。容易に $\leq 285 W/m \cdot K$ のTCを達成することができる。

本明細書に記述する如く製造したAlN焼結体はまた、明るいクリーム色で半透明から、暗灰色または黒色で不透明に至る範囲の色/半透明性組み合わせを示す。まだら（染色した如く、異なる色または色合いの斑点または染みが付いている）としても知られている表面外観は、高い度合のまだらから、目で検出できるまだらが存在していない度合で変化する。技術者は、過度の実験を行うことなく、色とまだら度合とTCとの望ましい組み合わせを達成することができるであろう。

以下に示す実施例は単に説明の目的であり、暗にまたはその他、本発明の範囲

を制限するものとして解釈されるべきでない。

実施例

種々のAlN粉末を2000gの量で含有させそしてY₂O₃ (Molycorp、99.99%の純度)を2重量%または3重量%(41gまたは62g)含有させると共に結合剤組成物を6.7重量%(134.

2g)含有させた混和物から、セラミック生地を調製した。結合剤組成物は、重量比が33/67のポリエチルオキサゾリンとポリエチレングリコール3350(ダウケミカル)とのブレンドであった。この結合剤を3000gのエタノールに溶解させた後、上記AlNとY₂O₃粉末を加えた。この混和物をボールミルに5時間かけた。スプレー乾燥を行うことによって溶媒を除去した。

表I I I 粉末のデータ

粉末の 識別	O (重量%)	C (重量%)	Si (ppm)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	S.A. (m ² /g)
A	0.63	0.03	77	158	17	2.75
B	1.04	0.05	74	107	17	2.86
C	1.19	0.05	94	189	28	3.33
D	1.25	0.04	<20	84	<10	3.67
E	0.91	0.03	36	220	<10	2.72

7/8インチ(2.2cm)の丸型ダイスを用い、その乾燥させた粉末を6.9メガパスカル(MPa)の一軸圧力下で乾燥プレス加工して生地を生じさせた。空気の存在下(空気中のBB O)または窒素の存在下(N₂中のBB O)でこの生地からその結合剤組成物を除去した。結合剤の除去では、2℃/分の加熱速度で550℃にまで加熱し、その温度を1時間保持した後、2℃/分の冷却速度で室温(25℃)にまで下げることを用いた。

これらのAlN粉末およびこれらの化学組成を表I I Iに示す。AlN粉末AおよびBは、商標XUS 35548の下でダウケミカルから商業的に入手可能な異なるロットの粉末であった。AlN粉末Cは商標

XUS 35544の下でダウケミカルから商業的に入手可能な粉末であった。
AlN粉末DおよびEは、それぞれグレードFおよびHとして徳山曹達株式会社から商業的に入手可能な粉末であった。

非還元性環境を樹立する容器として、寸法が7.5インチx4.5インチx3.5インチ(19.0cmx11.4cmx8.9cm)のBN製ボックスを用いた。結合剤を除去することで得られる生地をBN製の取り付け工具の中に入れて、1つに空気中のBBOを受けさせ、そして1つにN₂中のBBOを受けさせた。焼結では1立方フィート(0.028立方メートル)のグラファイト製炉(Thermal Technology Model 121212G)を用いた。

焼結で用いた条件を表IVに示す。N₂中でBBOを受けさせた生地の焼結結果を表Vに示す。空気中でBBOを受けさせた生地の焼結結果を表VIに示す。表VおよびVI中の縦列の頭語、例えばA-3またはB-2において、ハイフンの前の文字はAlN粉末の種類(表III)を表しており、そしてハイフンの後の文字は焼結助剤の量(重量%)を表している。表VおよびVIでは、大部分の焼結実験でTC値を2つ示す。これは、単一の混和物から2つの異なる生地片を製造した後それらの焼結を同時に行って測定を行ったことを反映している。

表IV 焼結パッケージデザイン

焼結実験	加熱速度 (℃/分)	均熱 温度 (℃)	均熱 時間 (分)	冷却速度 (℃/分)	冷却温度 (℃)	全時間 (時)
1	1	1825	300	0.5	1600	26
2	3	1862	165	2.8	1400	12.8
3	5	1825	30	5	1200	8.3
4	5	1900	30	5	1600	8.6
5	3	1862	165	2.8	1400	12.8
6	1	1900	300	5	1600	20.9
7	3	1862	329	2.8	1400	16.7
8	5	1900	30	0.5	1200	30.9
9	5	1825	30	0.5	1600	13.7
10	1	1900	30	5	1200	17.8
11	3	1862	1	2.8	1400	11.3
12	3	1862	165	2.8	1157	14.2
13	3	1862	165	0.1	1400	88
14	5	1825	300	5	1600	11.4
15	5	1825	300	0.5	1200	31.6
16	5	1900	300	0.5	1600	21.2
17	3	1862	165	2.8	1643	11.3
18	3	18623.0	165	2.8	1400	12.8
19	5	1900	300	5	1200	13.3
20	1	1825	30	0.5	1200	35
21	3	1817	165	2.8	1400	13.4
22	0.6	1862	165	2.8	1400	26.8
23	1	1825	300	5	1200	20.7
24	1	1900	30	0.5	1600	25.6
25	3	1908	165	2.8	1400	14.5
26	1	1825	30	5	1600	14.8
27	3	1862	165	5.5	1400	11.4
28	3	1862	165	2.8	1400	12.8
29	5.4	1862	165	2.8	1400	11.2
30	1	1900	300	0.5	1200	43.1

表V

窒素中で結合剤を除去した生地から製造した焼結部品に関して測定した
熱伝導率 ($W/m \cdot K$)

焼結実験 Run	A-2	B-2	B-3	C-3	D-3	E-3
1	223-231	211-225	200-208	206-220	206	200-205
2	217-218	208-213	208-212	206-211	206	197-198
3	189-193	189-195	192-196	183-184	189	180-182
4	181-181	160-164	180-181	173-174	180	188-189
5	218-223	215-219	213-217	217-218	224	207-214
6	228-238	224-233	221-228	226-231	219	207-214
7	202-208	182-189	203-205	189-194	200	208-208
8	201-202	184-185	204-209	204-207	199	205-208
9	208-210	214-215	208-210	210-213	214	204-206
10	213-225	209-213	205-206	209-212	214	198-198
11	182-186	165-167	181-181	177-181	182	192-195
12	233-233	216-223	218-219	214-222	230	216-219
13	269-274	258-267	274-277	260-270	285	256-263
14	214-221	206-206	208-213	205-205	210	202-199
15	181-200	187-206	212-212	186-194	207	208-208
16	204-208	206-207	201-204	197-200	211	198-199
17	213-217	215-215	209-213	206-209	216	202-204
18	217-220	221-223	212-214	207-209	226	205-205
19	228-231	232-236	221-228	216-220	253	216-217
20	242-245	244-244	245-247	236-236	240	229-229
21	189-195	177-178	187-193	177-182	189	193-198
22	222-231	225-230	222-224	220-222	217	214-215
23	223-223	217-227	216-219	213-217	223	208-208
24	237-238	225-228	221-225	223-224	225	214-222
25	193-196	180-186	199-203	192-193	196	196-202
26	197-203	197-199	198-200	191-193	190	184-185
27	208-210	202-203	208-215	205-206	205	198-199
28	217-220	202-203	205-207	206-207	203	202-203
29	218-220	200-204	211-217	206-210	203	202-205
30	235-235	225-233	227-228	229-235	235	218-221

表V I

空气中で結合剤を除去した生地から製造した焼結部品に関して測定した
熱伝導率 ($W/m \cdot K$)

焼結実験 Run	A-2	B-2	B-3	C-3	D-3	E-3
1	178-179	158-166	180-185	179-187	182	182-183
2	160-163	153-155	171-172	167-175	164	169-170
3	153-153	134-135	161-164	162-164	161	158-162
4	138-141	125-125	161-161	147-148	148	160-161
5	163-166	154-155	179-181	169-170	175	173-177
6	182-187	169-177	186-189	188-189	183	182-185
7	157-160	144-145	175-179	160-163	167	173-173
8	162-164	152-155	179-182	167-170	168	181-185
9	182-183	159-166	185-194	184-189	182	178-179
10	165-166	153-153	180-183	168-169	171	175-177
11	146-147	120-123	162-163	154-159	159	164-166
12	167-167	156-160	186-188	181-182	168	180-184
13	207-211	198-200	217-217	214-214	218	206-207
14	177-182	162-165	179-182	181-184	183	178-186
15	179-185	169-170	185-189	172-177	175	188-194
16	138-141	125-134	149-152	133-140	131	135-147
17	159-161	148-151	172-177	163-164	162	162-173
18	161-164	154-156	175-176	164-168	164	171-176
19	171-180	165-170	179-181	171-179	193	180-184
20	177-189	178-184	192-193	186-192	180	192-199
21	165-168	140-139	171-174	170-178	177	172-175
22	172-173	160-162	186-187	175-178	175	179-183
23	176-176	166-172	185-190	175-177	189	182-190
24	177-179	175-182	190-191	178-186	176	185-186
25	156-157	145-148	175-179	159-161	163	172-175
26	167-167	149-150	169-175	174-176	177	170-171
27	161-162	153-154	174-182	165-196	173	174-175

表V I

空气中で結合剤を除去した生地から製造した焼結部品に関して測定した
熱伝導率 ($W/m \cdot K$)

焼結実験	A-2	B-2	B-3	C-3	D-3	E-3
28	164-167	156-159	181-181	174-175	177	178-181
29	165-165	153-158	175-181	170-170	170	177-180
30	188-196	181-185	200-200	187-194	195	192-192

表Vのデータは、表IVに示す大部分の焼結条件下で $TC \geq 200 W/m \cdot K$ を容易に達成することができることを示している。実際、焼結実験13では数種の粉末で $270-285 W/m \cdot K$ のTC値が得られた。焼結実験3、4、11および21は、その焼結条件で $TC \geq 200 W/m \cdot K$ の焼結材料が生じなかった注目すべき例外であった。例えば焼結実験14、25および26は、本質的に同じ生地で出来ている2つの片に同じ焼結条件を受けさせた時でも若干のTC変動が存在することを示している。焼結条件2、7、8、10、15、16および27は、同じ焼結条件下でも粉末の特性が変化すると異なる結果がもたらされることを示している。技術者は、 $TC \geq 200 W/m \cdot K$ をもたらす焼結実験/粉末組み合わせの番号を基にすることで、過度の実験を行うことなく容易に、そのレベルに到達しなかった組み合わせを修飾して少なくともそのレベルにまで到達させる。

表VIのデータは、表IVに示す条件下では $TC \geq 200 W/m \cdot K$ を達成するのが困難であることを示している。焼結実験13が成功であったことは、技術者は焼結助剤の量を多くするか或は冷却速度、加熱速度

または両方を遅くすることなどの如き修飾を行うことで $TC \geq 200 W/m \cdot K$ を達成することができるであろうことを示唆している。表Vの実験13と表VIの実験13との比較は、これらの組み合わせで空气中的BBO操作を用いると $\geq 270 W/m \cdot K$ のTCを達成するのは不可能であろうことを示唆している。しかしながら、 Y_2O_3 または他の何らかの適切な焼結添加剤のレベルを高くすると

、そのようなTCを得ることが可能になるであろう。

TC $>270\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を示す焼結体を含む全ての焼結体を粉末X線回折および電子顕微鏡で分析した結果、結晶性AlNおよび二次境界相 (secondary boundary phases) が存在していることを確認した。この境界相には $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 YAlO_3 または両方が含まれていた。この境界相は、粒子の境界に沿ってか、三重点にか、或は両方に存在していた。この分析では、窒化イットリウムが存在していることは確認されなかった。

これらの粉末および表IおよびIIの焼結条件を用いると同様な結果が得られると期待される。焼結条件をいくらか変化させる必要はあり得るが、他のAlN粉末を用いることでもまた同様な結果が得られると期待される。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年3月17日

【補正内容】

請求の範囲

1. 窒化アルミニウム粉末と粉末化した少なくとも1種の焼結助剤との混和物を窒素ガスの存在下で焼結温度にまで加熱し、この混和物を焼結体に変化させるに十分な時間この混和物を上記温度に保持した後、この素地を周囲温度にまで冷却することによって、少なくとも240ワット/メートル・°Kの熱伝導率を示す多結晶性窒化アルミニウム焼結体を製造する改良方法において、1分当たり0℃よりも高い速度から1分当たり6℃の速度でその焼結温度にまで加熱し、該混和物を理論密度の95%を越える密度を示す焼結体に変化させるに十分な時間その温度を維持し、そしてこの焼結体を、真空下か或は不活性ガスの存在下、0℃/分よりも高い速度から6℃/分の速度でその焼結温度から1400℃の温度にまで冷却した後、この焼結体を更に周囲温度にまで冷却することの組み合わせを用い、ここで、この方法を、焼結および冷却を行うに先立って、非還元性材料から作られたるつぼの中に該混和物を入れることによって樹立した非還元性環境中で実施することを特徴とする方法。

2. 該冷却速度を0.1℃/分から5.5℃/分にする請求の範囲1記載の方法。

3. 真空下か或は不活性ガスの存在下で冷却を行っている間更に該焼結体を非還元性環境中に存在させる請求の範囲1記載の方法。

4. 焼結および冷却を行うに先立って該混和物を非還元性材料製のつぼの中に入れることによってその非還元性環境を樹立し、ここで、この非還元性材料を窒化ホウ素、窒化アルミニウム、モリブデン金属およびタングステン金属から選択する請求の範囲5記載の方法。

5. 該焼結温度を1817から1908℃の範囲内にする請求の範囲1記載の方法。

6. 結晶性窒化アルミニウム相と二次粒子境界相によって特徴づけられるミ

クロ構造を有しておりそして270から319ワット/メートル・°Kの熱伝導率を示す、請求の範囲1-5いずれかの方法で製造された多結晶性窒化アルミニウム焼結体。

7. 該粒子境界相が $Y_4Al_2O_9$ および $YAlO_3$ から選択される少なくとも1種のアルミン酸イットリウムを含んでいる請求の範囲6記載の焼結体。

8. 該粒子境界相が粒子の境界に沿ってか、三重点にか、或は両方に位置している請求の範囲6または請求の範囲7記載の焼結体。

9. 該熱伝導率が274ワット/メートル・K以上である請求の範囲8記載の焼結体。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/US 94/01688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C04B35/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 952 535 (G.A. MERKEL) 28 August 1990 see claims 1-15,26,52; figure 2 ---	1-7
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE vol. 3, no. 2, June 1992, LONDON, GB pages 93 - 101 XP275448 W.E. LEE ET AL. 'Relation between thermal conductivity, sintering mechanism and microstructure of AlN' see page 94; table II --- -/--	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 1994

Date of mailing of the international search report

17.06.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HJ Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 451 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/US 94/01688

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN vol. 97, no. 12, December 1989, TOKYO, JP pages 1486 - 1493 XP140502 M. OKAMOTO ET AL. 'Effect of microstructure on thermal conductivity of AlN ceramics' see figure 1; table 1 -----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/US 94/01688

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4952535	28-08-90	NONE	